



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift
⑩ DE 42 36 697 A 1

⑳ Aktenzeich n: P 42 36 697.6
㉑ Anmeldetag: 30. 10. 92
㉒ Offenlegungstag: 5. 5. 94

㉓ Int. Cl.⁵:
C 09 F 9/00
C 09 D 7/12
C 09 D 5/02
// C 08 J 3/24 (C 08 K
5/09, 5:11) C 08 K 5/42,
5/521, 5/524, C 09 D
167/08

DE 42 36 697 A 1

㉔ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉕ Erfinder:
Gorzinski, Manfred, 4000 Düsseldorf, DE; Eicken,
Ulrich, Dr., 4052 Korschenbroich, DE; Ploog, Uwe,
Dr., 5657 Haan, DE

㉖ Trockenstoffe für oxidativ trocknende Lacke

㉗ Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der oxidativ trocknen-
den Lacke und betrifft neue Trockenstoffe für diese Lacke.
Die Trockenstoffe sind ionogener Natur mit zwei- und/oder
dreiwertigen Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen
und anionischen organischen Säureresten, die Alkylenoxid-
Einheiten mit mindestens einer (CH₂CH₂O)-Gruppe enthal-
ten.

DE 42 36 697 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 03. 94 408 018/234

11/43

Beschreibung

Die Erfindung liegt auf dem Gebiet der oxidativ trocknenden Lacke und betrifft neue Trockenstoffe für diese Lacke. Die Trockenstoffe sind ionogener Natur mit zwei- und/oder dreiwertigen Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen und anionischen organischen Säureresten, die Alkylenoxid-Einheiten mit mindestens einer (CH₂CH₂O)-Gruppe enthalten.

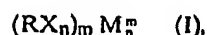
Im Sinne der Erfindung sind Trockenstoffe ionogene Metallverbindungen, die ungesättigten Ölen und Bindemitteln (oxidativ trocknender Bestandteil in Lacken) zugesetzt werden, um deren Trockenzeit, d. h. den Übergang ihrer Filme in die feste Phase, erheblich zu verkürzen. Dieser Übergang erfolgt durch oxidative Vernetzung, die durch metallische Kationen oder Kationoxiden der ionogenen Metallverbindung beschleunigt wird. Trockenstoffe können in fester und gelöster Form vorliegen. In gelöster Form bezeichnet man Trockenstoffe auch als Sikkative.

Herkömmliche Trockenstoffe sind Metallseifen von Isooctansäure, Naphthensäure, Leinölfettsäure, Ricinölfettsäure oder Tallölfettsäure, die durch direkte Umsetzung von Metallen und Carbonsäuren oder nach dem Fällungs- oder Schmelzprozeß aus den Carbonsäuren und den Metalloxiden oder -hydroxiden hergestellt werden. Eine Aufstellung über Typen und Kombinationen von als Trockenstoffe wirkenden Metallseifen ist in H. Kittel, Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen Band III, Lösemittel, Weichmacher und Additive, 1976, Seite 296 bis 476, zusammengestellt. Die herkömmlichen Trockenstoffe sind in organischen Lösemitteln lösbar, so daß sie gute Trocknungseigenschaften in oxidativ trocknenden Lacken entfalten, die ausschließlich organische Lösemittel enthalten. In jüngster Zeit werden aber aus Umweltgesichtspunkten vermehrt wasserverdünnbare, oxidativ trocknende Lacke angeboten, die Wasser als Lösemittel enthalten. Die herkömmlichen Trockenstoffe wie die Octoate sind aber zum einen in Wasser praktisch nicht löslich und werden zum anderen auch noch in Wasser hydrolysiert. Die Hydrolyse führt zu Reaktionsprodukten des Trockenstoffes, die in Wasser und im Beschichtungsmittel nicht löslich sind und sich absetzen. Die Hydrolyse ist daher die Hauptursache für Verluste an Trocknungsvermögen und Stabilität der Lackdispersionen und führt zu Oberflächenstörungen der Lackfilme. Entsprechende Untersuchungen in diesem Zusammenhang wurden von J.H. Bieleman in: Farbe + Lack, 94. Jahrgang, 6/1988, Seiten 434 bis 437, durchgeführt. Die schlechte Löslichkeit der herkömmlichen Metallseifen in den wasserverdünnbaren Lacken kann zwar durch Zugabe von Emulgatoren verbessert werden, aber nicht die Hydrolysierbarkeit. So zeigen auch mit Emulgatoren versetzte Trockenstoffe in wäßrigen oxidativ trocknenden Lacken die oben geschilderten Nachteile, die bei Hydrolyse des Trockenstoffes auftreten (siehe L.J. Calbo, Hrsg. in "Handbook of Coatings Additives, Marcel Decker, New York, Basel, 1988, Seiten 501—505). In dem schon zitierten Artikel schlägt daher J.H. Bieleman vor, in Wasser emulgierbare, vorkomplexierte Trockenstoffe zu verwenden, die Kobalt- oder Mangan-Ionen als Metall-Kationen enthalten. Bei den vorkomplexierten Trockenstoffen handelt es sich um Verbindungen des Typs [Me(Lig)_n]^m(OOCR)_m, also um Seifen von mit Liganden (Lig) komplexierten Metallionen (Me) (vgl. J.H. Bieleman's Vortrag "Neue Additive in Wasserlacke" im Rahmen des Seminars "Wäßrige Lack- und Beschichtungssysteme, veranstaltet von Technische Akademie Wuppertal e.V., in Nürnberg, 22. und 23.09.1992. Nachteilig an diesen vorkomplexierten Trockenstoffen ist, daß sie nur schwierig in den Lack eingearbeitet werden können. Zudem neigen sie zu Wechselwirkungen mit den in Lacken meist vorhandenen Aminen, wodurch es zu Absatzercheinungen im Lack oder gar zu Oberflächenstörungen des getrockneten Lacks kommt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Trockenstoffe für oxidativ trocknende Lacke bereitzustellen, die auch für Lacke geeignet sind, die Wasser als Lösemittel enthalten. Demnach sollten die Trockenstoffe in Wasser löslich oder selbstemulgierbar sein, ohne daß zusätzlich Emulgatoren eingesetzt werden müssen. Des weiteren sollen die Trockenstoffe in Wasser keine Hydrolyse zeigen. Schließlich sollten die Trockenstoffe auch bessere Trocknungszeiten und bessere Filmqualitäten von Wasser enthaltenden Lacken ermöglichen als die herkömmlichen Trockenstoffe.

Die Aufgabe kann gelöst werden durch Trockenstoffe, die anionische organische Säurereste aufweisen, in denen Alkylenoxid-Einheiten mit mindestens einer (CH₂CH₂O)-Gruppe enthalten sind.

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Trockenstoffe für oxidativ trocknende Lacke der Struktur



in der

X = COO⁻, PO₃⁻, PO₂⁻, SO₃⁻,

n = 1 oder 2,

m = 2 oder 3,

M = 2- oder 3-wertige Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen bedeuten, dadurch gekennzeichnet, daß der organische Rest R Alkylenoxid-Einheiten mit mindestens einer (CH₂—CH₂—O)-Gruppe enthält.

Besonders gute trocknende Eigenschaften haben Trockenstoffe der Struktur (I), in der M für Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen ausgewählt aus der von Kobalt, Mangan, Eisen, Blei, Vanadium, Cer, Zirkonium, Calcium, Strontium, Barium, Wismut, Zink und Zinn gebildeten Gruppe steht. Insbesondere geeignet sind Trockenstoffe der Struktur (I), in der M für ZrO₂, Pb- oder Co-Kationen steht.

Die Trockenstoffe der Struktur (I) sind im weitesten chemischen Sinne Metallseifen, deren anionischer organischer Rest sich von Carbonsäuren (X = COO⁻), Phosphorsäuren (X = PO₃⁻), phosphorigen Säuren (X = PO₂⁻) oder von Sulfonsäuren (X = SO₃⁻) ableiten, die einen organischen Rest tragen, der Alkylenoxid-Einheiten mit mindestens einer (CH₂CH₂O)-Gruppe enthält. Dabei kann der anionische organische Rest eine funktionelle Gruppe X (n = 1) oder zwei funktionelle Gruppen (n = 2) aufweisen.

Einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind Trockenstoffe der Struktur (I) geeignet, in der $n = 1$ und R einen Polyalkoxysäurerest der Struktur (II)



darstellt, wobei

$R^1 = H$, C_{1-22} -Alkylrest, C_{2-22} -Alkenylrest oder einen ggf. aliphatisch substituierten Phenylrest,

x = eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 25

y = eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 24 und

z = eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeuten.

Sofern in der Struktur (I) X ein Carboxylat-Anion COO^- bedeutet, handelt es sich um Trockenstoffe, die abgeleitet sind von Polyalkoxycarbonsäuren. Diese Polyalkoxycarbonsäuren können hergestellt werden durch Umsetzung von Polyethylenglykolen oder Polyethylenpropylenglykolen ($R^1 = H$) oder ethoxylierten Alkoholen, die ggf. propoxyliert sein können, $R^1-O-(CH_2CH_2O)_x-(CHCH_3CH_2O)_y-H$ mit Chloralkylsäuren $Cl-(CH_2)_z-COOH$, wobei R^1 und x und y die obige Bedeutung haben und z eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeutet. Derartige Umsetzungen sind beispielsweise bekannt aus der europäischen Patentanmeldung EP-A-106018, der europäischen Patentanmeldung EP-A-72600 oder der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-24 18 444. Eine andere Möglichkeit zur Herstellung von Polyalkoxycarbonsäuren besteht in der Oxidation der zugrundeliegenden ethoxylierten Alkohole, die ggf. propoxyliert sein können, beispielsweise gemäß der deutschen Offenlegungsschrift DE-A-15 18 750 in wäßrigem Medium in Anwesenheit von Nickelperoxid. Aus diesem Stand der Technik sind auch Alkali- und Ammoniumsalze solcher Polyalkoxycarbonsäuren bekannt, die gemäß der europäischen Patentanmeldung EP-A-72 600 als oberflächenaktive Mittel geeignet sind. Des weiteren sind aus dem Artikel von Prof. Y. Abe und T. Sakurada in Specialities 2(12), 1966, Seite 11/12 Quecksilber-, Kupfer- und Silbersalze bekannt, die antibakterielle und fungizide Wirkung besitzen. Die diesen Salzen zugrundeliegenden Polyalkoxycarbonsäuren wurden über Acrylnitril-Addition und anschließender Hydrolyse hergestellt.

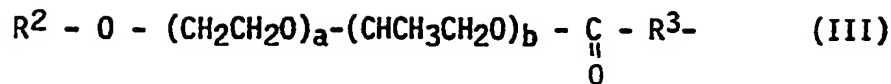
Im Sinne der Erfindung werden bevorzugt solche Trockenstoffe aus der Gruppe der Polyalkoxycarbonsäuresalze verwendet, die durch Umsetzung von ethoxylierten und ggf. propoxylierten aliphatischen gesättigten Fettalkoholen mit 10 bis 14 C-Atomen oder von ethoxylierten und ggf. propoxylierten aliphatisch substituierten Phenolen mit Chloressigsäure hergestellt worden sind. Der Ethoxylierungsgrad (x) beträgt bei dieser bevorzugten Ausführungsform 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10. Die angegebene Zahl (x) entspricht den zur Ethoxylierung eingesetzten Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol. Der Ethoxylierungsgrad x kann dementsprechend eine ganze oder gebrochene Zahl sein. Der Propoxylierungsgrad (y) bei dieser bevorzugten Ausführungsform beträgt 0 bis 10. Die angegebene Zahl (y) entspricht den zur Propoxylierung eingesetzten Mol Propylenoxid pro Mol Alkohol. Der Propoxylierungsgrad y kann dementsprechend eine ganze oder gebrochene Zahl oder Null sein. Anders ausgedrückt sind solche Trockenstoffe aus der Gruppe der Polyalkoxycarbonsäuresalze (in der Struktur (I) ist $X = COO^-$) bevorzugt, bei denen in Struktur (II) R^1 einen C_{10-14} -Alkylrest oder einen aliphatisch substituierten Phenylrest, x = eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 20, y = eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 10 und $z = 1$ bedeuten. Geeignete Fettalkohole mit einem Alkylrest mit 10 bis 14 C-Atomen sind Decylalkohol, Laurylalkohol, Myristylalkohol und/oder deren technischen Mischungen, wie sie nach Hydrierung und ggf. Trennung der Fettsäuremischungen anfallen, die als Glyceride in natürlichen Ölen oder Fetten enthalten sind. Geeignete aliphatisch substituierte Phenole sind Octyl- und Nonylphenol. Insbesondere geeignet sind Trockenstoffe aus der Gruppe der Polyethoxycarbonsäuresalze, bei denen R^1 einen C_{10-14} -Alkylrest oder einen aliphatisch substituierten Phenylrest, x = eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 10, $y = 0$ und $z = 1$ in Formel (II) bedeuten.

Sofern in der Struktur (I) X für einen Sulfonsäurerest ($X = SO_3^-$) steht, sind die Trockenstoffe abgeleitet von Polyalkoxysulfonsäuren. In diesem Fall bedeutet in der Struktur (II) $z = 0$. Polyalkoxysulfonsäuren können durch Umsetzung von SO_3 mit Polyethylenglykolen oder Polyethylenpropylenglykolen ($R^1 = H$) oder ethoxylierten und ggf. propoxylierten Alkoholen $R^1-O-(CH_2CH_2O)_x-(CHCH_3CH_2O)_y-H$ hergestellt werden. Eine Übersicht zu entsprechenden Umsetzungen ist in Surfactants in Consumer Products, Theory, Technology and Application, Edited by J. Falbe, Springer Verlag, 1987, Seiten 67 bis 70, zu finden.

Sofern in der Struktur (I) X für einen Phosphorsäurerest ($X = PO_3^-$) steht, sind die Trockenstoffe abgeleitet von Polyalkoxyphosphorsäuren. Auch in diesem Fall bedeutet in der Struktur (II) $z = 0$. Polyalkoxyphosphorsäuren sind durch Umsetzung von Phosphorpentoxid mit Polyethylenglykolen oder Polyethylenpropylenglykolen ($R^1 = H$) ethoxylierten und ggf. propoxylierten Alkoholen $R^1-O-(CH_2CH_2O)_x-(CHCH_3O)_y-H$ herstellbar. In dem schon zitierten Buch von J. Falbe sind entsprechende Umsetzungen auf Seite 85 aufgeführt. Umsetzungen von Phosphortrioxid mit den ethoxylierten und ggf. propoxylierten Alkoholen führen zu Polyalkoxyphosphorigensäuren, von denen die Trockenstoffe auch abgeleitet sein können (in der Struktur (I) $X = PO_2^-$). Auch von den Trockenstoffen, die sich von Polyalkoxysulfon-, phosphor- und -phosphorigensäure ableiten, werden besonders solche bevorzugt, in der R^1 der Struktur (II) für eine aliphatische gesättigte C_{10-14} -Alkylgruppe oder für einen aliphatisch substituierten Phenylrest stehen und x eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 20, vorzugsweise 3 bis 10, y = eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 10, vorzugsweise $y = 0$, bedeuten.

Aus der Gruppe der Trockenstoffe, die von Polyalkoxysäuren abgeleitet sind, werden insgesamt insbesondere die bereits geschilderten Vertreter der Polyalkoxycarbonsäure, vorzugsweise der Polyethoxycarbonsäure bevorzugt.

Einer zweiten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind Trockenstoffe geeignet der Struktur (I), in der $n = 1$, X ein Carboxylat-Anion und R einen Polyalkoxycarbonsäurerest der Struktur (III)



5

darstellt, wobei

$R^2 = H, C_{1-22}$ Alkylrest, C_{2-22} Alkenylrest oder einen ggf. aliphatisch substituierten Phenylrest,

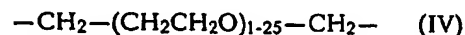
$a =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 25

$b =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 24 und

10 $R^3 =$ zweiwertiger Rest einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure bedeuten.

Da in der Struktur (I) X für ein Carboxylat-Ion steht, handelt es sich um Trockenstoffe, die abgeleitet sind von Polyalkoxyestercarbonsäuren. Polyalkoxyestercarbonsäuren werden in der Regel hergestellt durch Umsetzung von Polyethylenglykolen oder Polyethylenpropylenglykolen ($R^2 = H$) oder von ethoxylierten und ggf. propoxylierten Alkoholen $R^2 - O(CH_2CH_2O)_a - (CHCH_3CH_2O)_b - H$ mit den Anhydriden der Dicarbonsäuren $HO-OC-R^3COOH$, wobei R^2 , a , b und R^3 die in der Struktur (III) angegebene Bedeutung aufweisen. Dementsprechend leitet sich R^3 bevorzugt von solchen Dicarbonsäuren ab, die in der Lage sind, ein inneres Anhydrid zu bilden. Besonders bevorzugt ist R^3 ein zweiwertiger Rest der Dicarbonsäuren ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure, Bernsteinsäure, Mono- C_{2-22} -Alkenylbernsteinsäure, Glutarsäure und Phthalsäure. Bei den ethoxylierten und ggf. propoxylierten Alkoholen kann es sich um Alkoxylierungsaddukte an gesättigte oder ungesättigte Alkohole mit 1 bzw. 2 bis 22 C-Atomen handeln oder um gegebenenfalls aliphatisch substituierte Phenole. Besonders bevorzugt werden die ethoxylierten und ggf. propoxylierten Alkohole, die schon im Zusammenhang mit den Polyalkoxycarbonsäuren als bevorzugt herausgehoben worden sind. Demnach werden aus dieser Gruppe besonders bevorzugt Trockenstoffe, die sich von der Struktur (III) ableiten, wobei R^2 einen aliphatischen gesättigten Alkylrest mit 10 bis 14 C-Atomen oder einen aliphatisch substituierten Phenylrest, a eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 20, b eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 10 und R^3 ein zweiwertiger Rest einer Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe der Bernsteinsäure, Mono- C_{2-22} -Alkylenbernsteinsäure, Glutarsäure und Phthalsäure bedeuten. Aus dieser Gruppe sind besonders bevorzugt solche, in der a eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 10 und b Null bedeutet.

Einer dritten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung entsprechend sind Trockenstoffe der Struktur (I) geeignet, in der $n=2$ und X ein Carboxylat-Anion COO^- bedeutet. Aus dieser Gruppe werden solche Trockenstoffe der Struktur (I) bevorzugt, in der R einen zweiwertigen Polyethoxydicarbonsäurerest der Struktur (IV)



35 bedeutet. Solche Trockenstoffe leiten sich ab von Polyglykoldisäuren $HOOC-CH_2(CH_2CH_2O)_{1-25}-CH_2COOH$, die im Handel käuflich sind. Auch hier bedeutet die Zahlenangabe 1–25, daß jede ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 25 mitumfaßt ist.

Die erfindungsgemäßen Trockenstoffe können auf an sich bekannte Art und Weise durch Direktumsetzungen mit den Metallen M und den zugrundeliegenden Säuren oder durch Fällungs- bzw. Schmelzreaktion der Metalloxide oder -hydroxide und den zugrundeliegenden Säuren hergestellt werden, beispielsweise analog den bereits eingangs zitierten Artikeln im Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen von H.Kittel, Seiten 300 bis 306. Einer Ausführungsform der Erfindung entsprechend werden die Trockenstoffe durch Umsetzung von Metallsalzen der zwei- oder dreiwertigen Metall-Ionen und/oder Metalloxid-Kationen mit den entsprechenden Säuren in wäßrigem Milieu hergestellt. Als Metallsalze eignen sich insbesondere die Chloride, Oxychloride oder die Acetate der Metalle. Die bei der Umsetzung mit Metallacetaten anfallende Essigsäure kann azeotrop mit Wasser destillativ abgetrennt werden. Bei der Umsetzung der Chloride bzw. Oxychloride wird bevorzugt in Anwesenheit von Alkalihydroxiden gearbeitet. Dabei wird das Alkalihydroxid mit der Säure vorgelegt und anschließend das Metallchlorid bzw. -oxychlorid zugegeben. Durch Zugabe von organischen Lösemitteln hält man den Trockenstoff in Lösung, so daß dann das anfallende Alkalichlorid abfiltriert werden kann. Die Umsetzung der Metallacetate erfolgt in der Regel bei erhöhten Temperaturen im Bereich von 50 bis 150°C.

Die isolierten Trockenstoffe sind hochviskose, leicht pastöse Produkte oder Feststoffe, die in Wasser selbstemulgierbar und in organischen Lösungsmitteln löslich sind. Selbstemulgierung bedeutet in diesem Zusammenhang, daß die Trockenstoffe bei 20°C in Wasser ohne Zugabe von Hilfsemulgatoren eine Emulsion oder Lösung ergeben, die auch nach wochenlangem Stehenlassen keine Absetzungen von Feststoffen zeigt. Dabei ist die Emulgierbarkeit in Wasser um so besser, je mehr (CH_2CH_2O) -Einheiten die Trockenstoffe enthalten. Die erfindungsgemäßen Trockenstoffe sind darüber hinaus äußerst resistent gegen Hydrolyse.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist die Verwendung der beschriebenen Trockenstoffe als Härtingsbeschleuniger für oxidativ trocknende Lacke.

Für die Anwendung können die neuen Trockenstoffe der oben beschriebenen Art sowohl alleine als auch in beliebiger Abmischung miteinander verwendet werden. Dabei können sowohl Trockenstoffe der Struktur (I) miteinander kombiniert werden, die sich von unterschiedlichen organischen (CH_2CH_2O) -Einheiten enthaltenden Resten der Struktur (II) bis (IV) ableiten und/oder auch verschiedene Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen aufweisen.

Die Trockenstoffe bzw. deren Mischungen können pur oder in Form von Lösungen in organischen Lösemitteln oder in Form einer wäßrigen Emulsion bzw. Dispersion verwendet werden. Der Ausdruck "wäßrig" bedeutet in diesem Zusammenhang, daß Wasser entweder alleiniges Lösemittel ist oder zu über 50 Gew.-% — bezogen auf Lösemittelmischung neben üblichen organischen Lösemitteln zugegen ist.

Werden wäßrige Emulsionen bzw. Dispersionen der Trockenstoffe eingesetzt, bezeichnet man solche Emul-

sionen bzw. Dispersionen auch als Sikkative.

Die Einsatzmenge der Trockenstoffe bzw. Sikkative richtet sich nach dem ungesättigten Charakter der Bindemittel und nach der Art des eingesetzten Bindemittels in den Lacken. In der Regel setzt man die Trockenstoffe in Mengen von 0,005 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf Metallgehalt der Trockenstoffe bzw. Sikkative und berechnet auf Bindemittel, dem Lack zu. Die erfindungsgemäßen Trockenstoffe zeigen hervorragende Kompatibilität mit oxidativ trocknenden Bindemitteln und können so jedem beliebigen oxidativ trocknenden Lack zugesetzt werden, bevorzugt werden sie als Härtungsbeschleuniger zu oxidativ trocknenden Lacken gegeben, die Wasser als alleiniges Lösemittel aufweisen oder die Wasser neben organischen Lösemitteln enthalten. Lacke, denen die erfindungsgemäßen Trockenstoffe zugegeben werden, enthalten oxidativ trocknende Bindemittel. Als oxidativ trocknende Bindemittel sind die aus dem Stand der Technik bekannten geeignet, beispielsweise die trocknenden Öle, mittel- und langölige Alkydharze, Epoxyester, Butadienpolymerisate und Butadiencopolymerisate z. B. mit Styrol, Polyurethane und Polyester mit ungesättigten Anteilen. Besonders bevorzugt im Sinne der Erfindung werden die Trockenstoffe zu Alkydharzen gegeben, die ungesättigte Fettsäuren einkondensiert enthalten und die in Wasser emulgierbar sind. Beispiele für solche geeigneten in Wasser emulgierbaren Alkydharzen sind Acrylat- und Urethan- sowie Oxazolin-modifizierte Alkydharze.

Die erfindungsgemäßen Trockenstoffe werden vorzugsweise in die Mahlpaste bei der Pigmentanreißung gegeben, d. h. zu dem im Lösemittel gelösten bzw. emulgierten oxidativ trocknenden Bindemittel vor der Pigmentanreißung.

Da aber die erfindungsgemäßen Bindemittel selber sehr gut emulgierbar sind, kann man sie auch zu einem vorformulierten Lack geben. Die Trockenstoffe können auch zu High-solid-Lacken gegeben werden, die oxidativ trocknende Bindemittel mit verhältnismäßig geringem Molekulargewicht enthalten und zu oxidativ-trocknenden Lacken auf Basis von organischen Lösemitteln.

Die oxidativ trocknenden Lacke können neben dem oxidativ trocknenden Bindemittel, den Trockenstoffen und dem Lösemittel (vorzugsweise Wasser oder Wasser/organische Lösemittel) übliche Lackbestandteile wie Pigmente, Verlaufsmittel in üblichen Mengen enthalten.

Der Vorteil der erfindungsgemäßen Trockenstoffe liegt in ihrer Löslichkeit in Wasser und in organischen Lösemitteln. In Wasser treten auch nach wochenlanger Lagerung keine Hydrolyseerscheinungen auf. Des weiteren sind die Trockenstoffe mit den oxidativ trocknenden Bindemitteln uneingeschränkt kompatibel, so daß Lacke ohne Oberflächenstörungen, wie Glanzschleier oder Stippenbildung, erhalten werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der oben beschriebenen Trockenstoffe als Härtungsbeschleuniger für oxidativ trocknende Lacke, vorzugsweise für solche Lacke, die Wasser als Lösemittel enthalten.

Beispiele

A) Herstellung der Ausgangsverbindungen

A 1. Fettalkoholethercarbonsäure

400,5 g (1,5 Mol) eines technischen Oleyllinoleylalkohols mit einer Jodzahl JZ = 165 nach DGF, CV 11b (Kettenverteilung in Gew.-% ≤ 90 C₁₈) wurden in Gegenwart von 3 g Natriummethylat-Lösung, 30-gew.-%ig, nach 30-minütiger Evakuierung bei 100°C/14 mbar in einem Autoklaven bei 175°C, max. 4 bar in etwa 4 Stunden mit 660 g (15 Mol) Ethylenoxid in das entsprechende Fettalkoholethoxylat überführt.

684,2 g (1 Mol) des erhaltenen Fettalkoholethoxylats wurden mit 122,3 g (1,05 Mol) Natriumchloracetat in Gegenwart von 44,1 g (1,05 Mol) Natriumhydroxid (95,3-gew.-%ig) innerhalb von 7 Stunden bei 40–45°C in das Natriumsalz der Fettalkoholethercarbonsäure überführt. Anschließend wurden 550 g Schwefelsäure (10-gew.-%ig) zugegeben.

Man erhielt 736 g der flüssigen Fettalkoholethercarbonsäure mit einer Säurezahl SZ nach DIN 53402 von 48,5.

A 2. Fettalkoholethercarbonsäure von Decylalkohol

Analog Beispiel 1 wurde technischer Decylalkohol (mit > 94-gew.-%iger Reinheit) mit 10 Mol Ethylenoxid umgesetzt und anschließend mit Hilfe von Chloracetat in die Ethercarbonsäure überführt. Man erhielt ein flüssiges Produkt mit einer Säurezahl von 66,5.

A 3. Fettalkoholpolyethoxystercarbonsäure

121,9 g eines Ethylenoxidadduktes von 9 Mol Ethylenoxid an einen technischen Kokosfettalkohol (Kettenverteilung in Gew.-%: C₈: 5–8; C₁₀: 5–7; C₁₂: 44–50; C₁₄: 14–20; C₁₆: 8–10; C₁₈: 8–12) mit einer Hydroxylzahl nach DIN 53240 von 92 wurden mit 20 g Bernsteinsäureanhydrid und 50 ml Xylol gemischt und 1 Stunde lang bei 145°C gehalten. Ohne Isolierung des Produkts wurde diese Mischung direkt eingesetzt (siehe Beispiel B4).

A 4. Polyglykoldisäure mit einer Säurezahl von 173,3 wurde von Hoechst bezogen.

A 5. Trioxadecansäure mit einer Säurezahl von 330 wurde von Hoechst bezogen.

B) Herstellung der Trockenstoffe

B 1)

231,4 g der nach Beispiel A1) hergestellten Fettalkoholpolyethercarbonsäure wurden zusammen mit 24,9 g Kobalt(II)-acetat·4 Wasser, gelöst in 80 g Wasser, und 150 ml Xylol in einen Dreihalskolben gegeben. Die Reaktionsmischung wurde auf 100°C erwärmt. Innerhalb von 2 Stunden wurden 90 ml am Wasserabscheider eines Gemisches aus Wasser und Essigsäure abdestilliert. Anschließend wurde das Xylol abdestilliert. Man erhielt ein hochviskoses Reaktionsprodukt mit einem Metallgehalt von 2,5 Gew.-% an Kobalt.

B 2)

15,7 g der nach Beispiel A1) hergestellten Fettalkoholpolyethercarbonsäure wurden mit 16,1 g Zirkoniumoxychlorid·8 Wasser, gelöst in 180 g Wasser, vermischt. Zu der Mischung wurden 5,3 g Natriumcarbonat, gelöst in 100 ml Wasser, hinzugefügt. Unter Rühren bildet sich eine homogene Lösung. Zu der Lösung wurden 300 ml Toluol zugefügt. Das gebildete Natriumchlorid wurde abfiltriert und anschließend Wasser und Toluol abdestilliert. Man erhielt ein farbloses hochviskoses Produkt mit einem Metallgehalt von 7,1 Gew.-% Zirkonium.

B 3)

84,48 g der nach Beispiel A2) hergestellten Fettalkoholpolyethercarbonsäure wurden mit 4,0 g Natriumhydroxid, gelöst in 200 g Wasser, versetzt. Zu dem dabei entstehenden Gel wurden 13,9 g Blei-(II)-chlorid, dispergiert in 100 g heißem Wasser, hinzugefügt. Anschließend wurden 300 ml Toluol zugegeben und das Wasser azeotrop abdestilliert. Nach Abkühlung wurde das gebildete Natriumchlorid abdestilliert und anschließend Toluol abgezogen. Man erhielt ein farbloses hochviskoses Produkt mit einem Blei-Metallgehalt von 10,9 Gew.-%.

Beispiel B4)

Zu der nach Beispiel A3) hergestellten Reaktionsmischung, die Fettalkoholpolyetherestercarbonsäuren enthält, wurden 24,9 g Kobalt(II)-acetat·4 Wasser, gelöst in 100 ml Wasser, und 100 ml Xylol zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde erwärmt. Bei 95°C wurden 110 ml eines Gemisches aus Wasser und Essigsäure azeotrop abgeschieden. Nach Abkühlung erhielt man ein blaues Reaktionsprodukt, das 4,0 Gew.-% Kobalt-Metallgehalt aufweist.

B5)

97,2 g der in Beispiel A4) beschriebenen Polyglykoldisäure wurden mit 100 ml Wasser, 42,5 g Kobalt-(II)-acetat·4 Wasser, gelöst in 150 ml Wasser, und 100 ml Xylol versetzt. Aus der Reaktionsmischung wurden Wasser und Essigsäure azeotrop abdestilliert. Danach wurden nochmals 120 ml Wasser zugegeben und nun das Xylol azeotrop abdestilliert. Zum Schluß wurde die Reaktionsmischung mit soviel Wasser verdünnt, daß sich ein Feststoffgehalt von 50 Gew.-% in der Reaktionsmischung einstellte. Eine Isolierung des blauen Reaktionsprodukts ergab, daß dieses 8,4 Gew.-% Kobalt (II) Metallgehalt aufweist.

B6)

34,0 g (0,2 mol) 3,6,9-Trioxadecansäure wurde mit 50 ml Wasser, 25,0 g (0,1 mol) Kobalt-(II)-acetat·4 Wasser, gelöst in 100 ml Wasser, und 65 ml Xylol versetzt. Aus der Reaktionsmischung wurden Wasser und Essigsäure azeotrop abdestilliert und anschließend das Xylol. Zum Schluß wurde die Reaktionsmischung mit soviel Wasser verdünnt, daß sich ein Feststoffgehalt von 50 Gew.-% in der Reaktionsmischung einstellte.

B7)

34,0 g 3,6,9-Trioxadecansäure wurde mit 37,9 g (0,1 mol) Blei (II) acetat·3 H₂O, gelöst in 150 ml Wasser und 65 ml Xylol versetzt. Die Umsetzung und Aufarbeitung erfolgte analog B6).

C) Anwendungsbeispiele

Die Gewichtsangaben der Trockenstoffe beziehen sich auf Metallgehalt.

C1)

Eine handelsübliche wäßrige Acrylharz-Alkydharzemulsion (Resydrol AY 586 W®, der Firma Hoechst mit einem Festkörpergehalt von 40 Gew.-%) wurden mit 1 Gew.-% des in Beispiel B1) beschriebenen Kobalt-Trockenstoffs versetzt. Der erhaltene Lack wurde zu einer Trockenfilmstärke von 35 µ auf eine Glasplatte gerakelt. Die Lackoberfläche ist nach 3 Stunden staubtrocken gemäß Stufe 1 nach DIN 53150. Im Vergleich dazu zeigt eine wäßrige Alkydharzemulsion ohne Zusatz eines Trockenmittels auch nach 24 Stunden keine Staubtrockenheit, d. h. sie war noch klebrig.

C2)

Eine handelsübliche wäßrige Alkydharzemulsion, modifiziert mit Acrylurethan (Resydrol AZ 590 W®, der Firma Hoechst, mit einem Festkörpergehalt von 43 Gew.-%) wurde mit 1 Gew.-% des in Beispiel B1) beschrie-

benen Kobalt-Trockenstoffs versetzt. Man raketete Filme analog Beispiel C1). Die Filme waren nach 5 Stunden staubtrocken. Im Vergleich dazu waren die Alkydharzemulsion ohne Zusatz von Sikkativen nach 24 Stunden noch nicht staubtrocken.

C3)

5

Ein kommerzieller lösungsmittelhaltiger oxidativ trocknender Alkydharzlack (Alkydal F 681 der Firma Bayer mit einem Feststoffgehalt von 65 Gew.-% in Lackbenzin) wurde mit 0,03 Gew.-% des Kobalt-Trockenstoffs aus Beispiel B1) und 0,046 Gew.-% des Zirkonium-Trockenstoffs aus Beispiel B2) versetzt. Dieser Lack wurde mit einer Rakel zu einer Trockenfilmstärke von 30 μ auf Glasplatten aufgetragen. Der Film wurde mit dem Prüfungsgerät der Fa. Erichsen geprüft. Nach 2 Stunden war der Film angetrocknet, d. h. mit dem Prüfgerät erfolgte ein beginnendes Aufreißen des Lackfilms. Nach 5 Stunden war der Lack durchgetrocknet, d. h. der Lackfilm riß nicht mehr auf.

10

C4)

15

Der gleiche kommerzielle lösungsmittelhaltige Alkydharzlack wie in Beispiel C3) wurden mit 0,03 Gew.-% des Kobalt-Trockenstoffs aus Beispiel B1) und 0,1 Gew.-% des Blei-Trockenstoffs aus Beispiel B3) versetzt. Man raketete Filme analog C3). Die Filme waren nach 2,5 Stunden angetrocknet und nach 5,5 Stunden durchgetrocknet.

20

Patentansprüche

1. Trockenstoffe für oxidativ trocknende Lacke der Struktur

25



in der



30

$n = 1$ oder 2 ,

$m = 2$ oder 3 ,

$M = 2$ - oder 3 -wertige Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen bedeuten, **dadurch gekennzeichnet**, daß der organische Rest R Alkylenoxid-Einheiten mit mindestens einer $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})$ -Gruppe enthält.

35

2. Trockenstoffe nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (I) M für Metall-Kationen und/oder Metalloxid-Kationen ausgewählt aus der von Kobalt, Mangan, Eisen, Blei, Vanadium, Cer, Zirkonium, Calcium, Strontium, Barium, Wismut, Zink und Zinn gebildeten Gruppe steht.

3. Trockenstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (I) $n = 1$ und R einen Polyalkoxysäurerest der Struktur (II)

40



darstellt, wobei

$R^1 = \text{H}$, C_{1-22} -Alkylrest, C_{2-22} -Alkenylrest oder einen ggf. aliphatisch substituierten Phenylrest,

45

$x =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 25

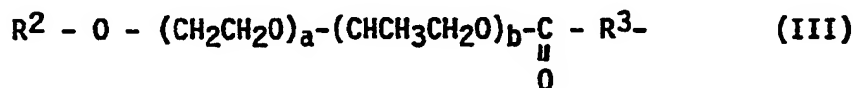
$y =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 24 und

$z =$ eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeuten.

4. Trockenstoffe nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (I) $X = \text{COO}^-$ und in der Struktur (II) R^1 einen C_{10-14} -Alkylrest oder einen aliphatisch substituierten Phenylrest, $x =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 20, $y =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 10 und $z = 1$ bedeuten.

50

5. Trockenstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (I) $n = 1$, $X = \text{COO}^-$ und R einen Polyalkoxystercarbonsäurerest der Struktur (III)



55

darstellt, wobei

$R^2 = \text{H}$, C_{1-22} Alkylrest, C_{2-22} Alkenylrest oder einen ggf. aliphatisch substituierten Phenylrest,

60

$a =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 1 bis 25

$b =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 24 und

$R^3 =$ zweiwertiger Rest einer aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäure bedeuten.

6. Trockenstoffe nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (III) $R^2 = \text{C}_{10-14}$ Alkylrest oder einen aliphatisch substituierten Phenylrest,

65

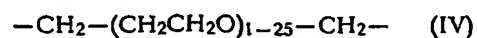
$a =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 3 bis 20

$b =$ eine ganze oder gebrochene Zahl von 0 bis 10 und

R^3 = zweiwertiger Rest einer Dicarbonsäure ausgewählt aus der Gruppe der Bernsteinsäure, Mono-C₂₋₂₂-Alkenylbernsteinsäure, Glutarsäure und Phthalsäure bedeuten.

7. Trockenstoffe nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (I) X ein Carboxylat-anion COO⁻ und n = 2 bedeuten.

8. Trockenstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Struktur (I) R einen zweiwertigen Polyethoxydicarbonsäurerest der Struktur (IV)



darstellt.

9. Verwendung der Trockenstoffe nach einem der Ansprüche 1 bis 9, als Härtingsbeschleuniger für oxidativ trocknende Lacke, die vorzugsweise als Lösemittel Wasser enthalten.